Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die Natur der Mineralfärbungen

von

C. Doelter,
k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1911.)

Die Einwirkung der Kathoden- wie auch der Radiumstrahlen oder Röntgenstrahlen auf die Körper kann in einer bleibenden Veränderung der Farben sich äußern oder es kann bei den bestrahlten Stoffen nur eine während der Bestrahlung oder noch kurz hernach sichtbare Lichterscheinung eintreten. Für die Mineralien ist diese vor einigen Jahren namentlich von G. Kunz und Ch. Baskerville studiert worden, nachdem schon früher H. Becquerel, W. Crookes u. a. darüber Beobachtungen angestellt hatten.[1] Ein Eingehen auf diesen Gegenstand ist jedoch hier nicht beabsichtigt.

Was die für uns in Betracht kommenden dauernden Farbenveränderungen anbelangt, so können sie entweder sofort oder erst unter gewissen Bedingungen eintreten. Manche Körper färben sich nämlich nach E. Goldstein nicht unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen, wohl aber dann, wenn sie vorher geschmolzen oder geglüht waren.

Man muß wohl unterscheiden zwischen den auf diese Weise entstandenen Nachfarben und jenen, welche unmittelbar unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen entstehen, ohne daß eine vorherige Temperatureinwirkung stattgefunden hat. Bei der Einwirkung durch Radiumstrahlen macht man allerdings auch die Beobachtung, daß die Veränderungen größer sind, wenn man das Mineral vorher durch Glühen farblos gemacht

[1] Chem. News, *89*, 1902; Science, 1903, 769.

hat; es scheint dies damit zusammenzuhängen, daß tief gefärbte Körper sich unter dem Einflusse von Radiumstrahlen nicht mehr stark verfärben, offenbar weil sie schon mit dem Farbstoff gesättigt sind, während, wenn sie vorher durch Glühen entfärbt wurden, die ursprüngliche Farbe sich sogar noch etwas intensiver zeigen kann.

Das scheint aber doch nicht mit den erst bei vorherigem Glühen eintretenden Nachfarben Goldstein's zusammenzufallen, da diese meistens bei ohnehin farblosen Salzen erhalten wurden.

Goldstein bezeichnet als Nachfarben diejenigen Farben, die gewisse Salze unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen zeigen, wobei er zwei Klassen unterscheidet. Die der ersten Klasse entstehen schon durch sehr kurz dauernde Einwirkung der Kathodenstrahlen auf Salze bei gewöhnlicher Temperatur in dem ganzen von den Kathodenstrahlen getroffenen Bezirk. Beispiele sind die violette Farbe des Chlorkaliums, die braungelbe des Chlornatriums.

Ferner gehören hierher die Nachfarben bei geschmolzenen oder geglühten Salzen.

Geglühtes Kieselsäureanhydrid wird grau, ebenso Bergkrystall; die aus Schmelzen hergestellten Silikate von Kalium, Natrium und Calcium werden gelbgrau. Durch Erhitzen können diese Nachfarben erster Klasse wieder beseitigt werden. Man sieht, daß diese Farben nicht ganz mit jenen, die Radium hervorbringt, übereinstimmen, aber diese Nachfarben sind für uns wichtiger als die zweiter Klasse.

Durch welchen Umstand die geglühten oder geschmolzenen Salze Nachfarben aufweisen, während die nicht geglühten keine Einwirkung zeigen, bleibt unklar. Ich bemerke, daß zwei Erscheinungen zusammenfallen bei den Nachfarben zweiter Klasse, nämlich die durch Erhitzung hervorgerufene Farbenveränderung, die auch bei Mineralien häufig ist, und die Wirkung der Bestrahlung.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei den Nachfarben auch Verunreinigungen eine Rolle spielen.

Die Nachfarben zweiter Klasse entstehen nach Goldstein während der Bestrahlung stark erhitzter Substanzen.

Diese Farben treten übrigens bei Radiumbestrahlung an den betreffenden Stoffen: Natriumsulfat (violett), Kaliumsulfat (dunkelgrünblau), Natriumcarbonat, Calciumchlorid (blaugrau) nicht auf, sondern nur bei Kathodenstrahlen, wenn die Stoffe während der Bestrahlung stark erhitzt waren.

Merkwürdig ist aber, daß bei Flußspat die Nachfarben in beiden Fällen violett sind, aber die Nachfarbe erster Klasse erhielt Goldstein nur nach nachhaltigem vorherigen Glühen.

Abgesehen von diesen Nachfarben, die bei sehr geringem Gasdruck eintreten, können auch Farbenveränderungen hervorgebracht werden durch Kathodenstrahlen bei größerem Druck (nach Goldstein 50 *mm*), falls der Apparat derart disponiert wird, daß das Salz so gelagert ist, daß es die Kathode um einige Zentimeter überragt.

Nach E. Goldstein können die Kathodenstrahlen nur einige Hundertstel Millimeter weit eindringen; das ist auch bei Mineralien der Fall, doch dringen die Strahlen auch längs der Spaltrisse und Sprünge vor und können derart größere Teile farbig gestalten.

Aus den verschiedenen Arbeiten geht hervor, daß die Resultate mit Kathodenstrahlen recht verschieden sein können, je nach der Art der Disposition des Apparates.

Viel wird davon abhängen, ob in der Kathodenröhre eine niedrigere oder höhere Temperatur herrscht. Bei Radiumbestrahlung wissen wir, daß die durch sie erzeugten Farben bei der Erwärmung verschwinden, also bei erhöhter Temperatur instabil sind. Dagegen zeigt sich aus den Untersuchungen von E. Goldstein, daß seine Nachfarben zweiter Klasse nur entstehen, wenn während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen Erhitzung eintrat; unter solchen Umständen könnten Radiumfarben im allgemeinen nicht entstehen, wenigstens bei den meisten Mineralien nicht, da die Versuche übereinstimmend zeigen, daß die Radiumfarben bei der erhöhten (200 bis 300°) Temperatur labil werden; allerdings wäre es noch möglich, daß, wenn die Strahlung der β- und γ-Strahlen, welche die Färbung erzeugen, in genügendem Maße während der Temperaturerhöhung vorhanden ist, sie doch eine Färbung zeigen; darüber sind mir Versuche nicht bekannt.

Dagegen zeigt ein Versuch von A. Bordas,[1] daß bei tiefen Temperaturen die Radiumfärbung keine Einbuße leidet.

Ich habe schon früher einige Versuche mit Kathodenstrahlen unternommen, bei welchen jedoch das Vakuum kein sehr hohes war, und will nun die Resultate einiger Versuche angeben, welche mit höherem Vakuum durchgeführt wurden. Als Vakuumerzeuger diente eine Gädepumpe, die durch einen Elektromotor betrieben wird.

Bei meiner Versuchsanordnung waren die zu bestrahlenden Objekte nicht im Brennpunkte des Kathodenstrahlenbüschels, sondern einige Zentimeter von der Kathode entfernt angebracht, also ähnlich wie bei den erstgenannten Versuchen Goldstein's.

Hier tritt keine wesentliche Erhitzung ein, während in anderen Fällen, namentlich wenn der zu bestrahlende Körper sich im Brennpunkte des Kathodenstrahlenbüschels befindet, die Erhitzung Ursache von Farbenveränderungen ist, wie sie bei vielen Mineralien eintreten, wenn sie erhitzt werden; solche Veränderungen müssen ausgeschlossen sein, wenn man lediglich die Einwirkung der Kathodenstrahlen selbst studiert.

Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Steinsalz.

Versuche über die Einwirkung der Kathodenstrahlen wurden von E. Goldstein[2] und F. Giesel[3] ausgeführt; sie erhielten Braunfärbung.

G. Holzknecht[4] erzielte ähnliche Nachfarben durch Röntgenstrahlen.

Ähnliche Resultate erhielten Fr. Focke und J. Bruckmoser.[5]

H. Siedentopf[6] erhielt mit Kathodenstrahlen auf Steinsalz-Spaltblättchen metallglänzende, fast undurchsichtige Überzüge, die er für Natriumüberzüge hält; bei Erhitzüng der Kathodenröhre bilden sich gelbe Wolken.

---

[1] C. R., 145 (1907).

[2] Ber. Berliner Akad. 1901, 222.

[3] Ber. D. chem. Ges., *30*, 155 (1897).

[4] Verh. d. D. phys. Ges., *4* (1902).

[5] Tschermak's Min. Mitt., *25*, 46 (1906).

[6] Physik. Zeitschr., *8*, 850 (1907).

Dagegen erwähnt E. Goldstein, daß braungelbes Steinsalz, mäßig erwärmt, blau wurde; eine Temperaturangabe fehlt.

Bei Wiederholung dieses Versuches mit einem durch Kathodenstrahlen braun gefärbten Steinsalze erhielt ich beim Erwärmen nur eine schwach violette Färbung, in einem anderen Falle keine Veränderung; für das natürliche Steinsalz wäre übrigens eine Färbung, die durch Erhitzen entsteht, nicht denkbar.

Ich hatte selbst früher Versuche mit Kathodenstrahlen ausgeführt und dabei mit Steinsalz Braunfärbung erhalten, wenn es farblos gewesen war.[1] Dagegen blieb blaues Salz unverändert und ein ziemlich dunkles Stück, welches teils blau, teils violett gefärbt war, wurde dunkler, ohne daß jedoch die Änderung eine bedeutende war; ein durch Natriumdampf künstlich dunkelblau gefärbtes Stück wurde fast schwarz mit blauem Schimmer.

Bezüglich der zahlreichen Versuche, die ich mit Radium anstellte, ergab sich, daß farbloses oder blaßblaues gelb bis orange wird; violettes hat mehr Tendenz, ins Blaue überzugehen oder eine Rosafarbe anzunehmen, und dunkles blaues Salz bleibt ziemlich unverändert.[2]

Im Bogenlichte (durch die Kohlen der Firma Reiniger & Schall hergestellt) erfolgte bei durch Radium erhaltenen gelblichen Farben oder auch bei rosafarbigem nach kurzer Zeit Entfärbung. Auch dunkelblaues natürliches Salz zeigte ein allmähliches Verblassen, nur ein blau und violett gefärbtes Stück war mit ultravioletten Strahlen etwas mehr blaugrün geworden.

Dagegen zeigte mit Natrium künstlich gefärbtes Steinsalz mit denselben Strahlen oft eine stärkere Braunfärbung; im allgemeinen wird blaues mit ultravioletten Lichtstrahlen dunkler.

Durch Erhitzen entfärbtes natürliches blaues Steinsalz wurde mit Radiumstrahlen immer gelblich oder orange, künstlich gefärbtes jedoch, nachdem es durch Erhitzen bräunlich geworden, durch darauffolgende Radiumbestrahlung wenig verändert.

---

[1] C. Doelter, Das Radium und die Farben, 62. 65.

[2] C. Doelter, l. c., 64.

Die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen vermittels einer Quecksilberlampe ergibt etwas andere Resultate als mit der eben genannten Bogenlampe. Die Entfärbung des natürlichen blauen und violetten Steinsalzes geht viel schneller vor sich wie bei der Bogenlampe. Was das künstlich durch Natrium gefärbte Steinsalz anbelangt, so wird es, wenn es stark dunkelviolett war, mehr braunviolett.

Bei den neuerdings unternommenen Versuchen mit Kathodenstrahlen war das Vakuum ein viel höheres gewesen als seinerzeit; Erwärmung trat auch hier nur in unbedeutendem Maße ein. Lumineszenz trat bei den verschiedenen Steinsalzstücken entweder gar nicht ein oder nur schwach. Fast alle Steinsalzstücke verschiedener Provenienz wurden blau gefärbt; es handelt sich hier nicht um Nachfarben im Sinne Goldstein's, da dies Steinsalz nicht früher erhitzt war.

Die Farbe ist meist tiefblau wie die des natürlichen, jedoch ist es nur eine blaue, dünne Schicht an der Oberfläche, da die Kathodenstrahlen nicht eindringen; doch zeigt sich auch auf Sprüngen Blaufärbung. Dichroismus ist nicht bemerkbar.

	Vor	Nach
	der Bestrahlung	
Steinsalz von Staßfurt	blaßblau 19^r	blau 20^{g-h}
» » »	violett 21^m	sehr hell
» » »	farblos	blau 20^c
» » Kałusz	»	21^b
» » Wieliczka	»	dunkelblauviolett 21^o
Fasersalz » »	»	sehr blaß 21^t
Steinsalz » Hallstatt	»	blau 19^k bis 20^k
» » Heilbronn	»	blau 20^f
» » Staßfurt, alt	»	blau 19^f bis 20^f
» » » neu ...	»	unverändert

Sehr wichtig ist das Verhalten der beiden Salze von Staßfurt. Die aus der alten Formation sind alle blau geworden, wenn sie vorher farblos waren, während jenes aus der neuen Formation farblos blieb. Es wäre gut, diesen Unterschied

weiter zu verfolgen; man nimmt nämlich an, daß das neuere durch Umkrystallisation sich bildete, und wären demnach Versuche mit umkrystallisierten Steinsalzen auszuführen, was ich mir vorbehalte.

Erhitzungsversuche.

Schon früher hatte ich mit natürlichem blauen Staßfurter Salz und mit künstlichem, durch Natrium gefärbtem, Erhitzungsversuche in verschiedenen Gasen ausgeführt.[1] Ich habe diese nunmehr dadurch ergänzt, daß ich auch das mit Kathodenstrahlen gefärbte Salz mit natürlichem blauen und violetten sowie mit durch Natrium gefärbtem nebeneinander in Sauerstoff und in Kohlensäure sowie in Wasserstoff erhitzte.

Erhitzung im Kohlensäurestrom.

Temperatur	I	II	III	IV
255°	unverändert	unverändert	etwas heller, mehr violett	mehr violett
285	»	es bilden sich violette Streifen	farblos	auf der einen Fläche blauer Schimmer, sonst farblos
305	etwas blässer	etwas heller	—	unverändert
330	»	viel heller	—	—
355	der dunkel gefärbte Teil diffundiert etwas in den hellen	fast farblos	—	unverändert
405	blässer	farblos	—	auch der Schimmer schwindet
425	mehr rötlich	—	—	alles farblos
455	heller, aber ganz rot	—	—	—
575	rotbraun	—	—	

[1] Das Radium und die Farben. Dresden 1910.

Temperatur	I	II	III	IV
505	stärker rot	—	—	—
530	heller	—	—	—
555	»	—	—	—
605	viel heller	—	—	—
620	teilweise farblos, ein Teil rosa	—	—	—
660	schwach rötlich	—	—	—

I Mit Natrium blauviolett gefärbtes Steinsalz,
II Natürliches tiefblaues Steinsalz von Staßfurt,
III Natürliches hellviolettes Steinsalz von Staßfurt,
IV Mit Kathodenstrahlen bestrahltes Steinsalz von Staßfurt.

Erhitzung in Sauerstoff.

Temperatur	I	II	III
160°	—	—	—
210	—	lichter, streifig	—
230	—	—	bedeutend heller
260	etwas heller, mehr violett	lichter	» »
310	—	farblos mit schwachem Schimmer auf der bestrahlten Fläche	farblos
360	unverändert	—	farblos
410	rotviolett	kein Schimmer mehr	—
460	heller	—	—
510	rot	—	—
615	heller, aber deutlich rötlich	—	—

I Mit Natrium gefärbtes Salz von Staßfurt, violettblau,
II Mit Kathodenstrahlen blau gefärbtes Salz von Staßfurt,
III Tief dunkelblaues, fast bläulichschwarzes Salz von Staßfurt.

Versuche mit Wasserstoff.

Temperatur	I	II	III
200°	wenig heller	unverändert	unverändert
270	heller	»	»
320	bis auf wenige violette Streifen entfärbt	blässer, etwas violett	»
370	entfärbt	entfärbt	mehr violett
450	—	—	heller
520	—	—	blaßrot
600	—	—	teilweise entfärbt
630	—	—	ein Teil noch rosa, der Rest farblos

I Mit Kathodenstrahlen gefärbtes Salz von Staßfurt,
II Natürliches dunkelblaues Salz von Staßfurt,
III Mit Natrium blau gefärbtes Salz von Kałusz.

Beim Vergleiche dieser Zahlen ergibt sich wie auch früher, daß das Verhalten des natürlichen blauen Steinsalzes mit dem des durch Natrium blau gefärbten gar nicht übereinstimmt und daß trotz nahezu gleicher Farbennuance (das natürliche war eher noch dunkler) das natürliche einige hundert Grad unter dem künstlich gefärbten farblos wird, ja es trat eine vollkommene Entfärbung bei dem durch Natrium gefärbten eigentlich nicht ein, da immer noch ein kleiner gefärbter Fleck übrigblieb. Dagegen verhält sich das durch Kathodenstrahlen gefärbte fast genau so wie das natürliche, nur ein kleiner blauer Schimmer verbleibt noch nach der Entfärbung bis zirka 100° höher.

Behandlung mit ultraviolettem Lichte.

Ganz überraschend waren die Resultate bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe. Es ergab sich folgendes Resultat:

1. Das mit Kathodenstrahlen blau gefärbte Steinsalz wurde kaum verändert, eine Spur blässer.

2. Natürliches Steinsalz, welches durch Erhitzen, sei es in Wasserstoff oder Kohlensäure, Sauerstoff entfärbt war, verändert sich nicht.

3. Steinsalz, mit Natrium blau gefärbt, welches in Sauerstoff nahezu entfärbt war, wird in dem farblosen Teil braungelb, in dem noch etwas farbigen Rest wird es dunkler rotbraun.

4. Das mit Natrium blauviolett gefärbte Steinsalz, welches durch Erhitzen in Wasserstoff stark entfärbt war, wird braungelb, bei längerer Bestrahlung aber wieder etwas violett.

Demnach nimmt das durch Natrium gefärbte Salz nach teilweiser Entfärbung durch Erhitzen diejenige Farbe an, welche Radiumstrahlen den natürlichen entfärbten Stücken verleihen, während natürliches, mit Radium bestrahltes Salz im ultravioletten Lichte stets farblos wird.

Die Ursachen der Blaufärbung des Steinsalzes.

Die vielen Hypothesen, welche bezüglich dieser Färbung aufgestellt wurden, will ich hier nicht nochmals besprechen; ich verweise auf meine früheren Ausführungen in meinem Werke: »Das Radium und die Farben«, wo auch die Literatur angegeben ist. In Betracht kommen namentlich H. Siedentopf's Hypothese, wonach die blaue Farbe durch Natrium verursacht ist, und die Ansicht Fr. Wiedemann's und G. Schmidt's, daß sich ein Subchlorid Na_2Cl bilde. Die anderen älteren Hypothesen kommen kaum mehr in Betracht und auch die der organischen Substanz als Färbemittel können nach meinen letzten Versuchen nicht mehr herangezogen werden.

Gegen die Hypothese Siedentopf's, daß kolloides Natrium die Färbung verursacht, sprechen folgende Gründe: Nach den Untersuchungen von G. Spezia[1] ist die alkalische Reaktion ebenso bei farblosem Steinsalz nachweisbar und daher kein Beweis, Natrium als Färbemittel anzunehmen. Ferner ist das Verhalten bei Bestrahlungen in Radium, Kathodenstrahlen sowie ultravioletten Strahlen für natürliches und künstliches grundverschieden und insbesondere die Erhitzungsversuche sprechen

[1] Zentralbl. f. Miner. etc., 1910.

nicht für diese Annahme, da das Verhalten so große Unterschiede zeigt. Ich denke mehr an Natriumionen als an ein grobes Gemenge von Steinsalz und Natrium wie bei dem künstlich gefärbten.

Es fragt sich, welches die Einwirkung der Kathodenstrahlen ist bei der Blaufärbung; das Nächstliegende wäre wohl auch hier, an Natrium zu denken. Dagegen kann die gelbe Färbung mit Radiumstrahlen nicht von Natrium herrühren. Ich erinnere an den von mir gemachten Versuch, wobei Chlornatriumlösung durch Radium gelb wurde und diese Farbe wahrscheinlich am Chlor haftet.[1] Es könnte also in letzterem Falle die Farbe der Chlorionen, im Falle der Kathodenstrahlen die Farbe der Natriumionen erscheinen; ultraviolette Strahlen hätten die Tendenz, beide zum Verschwinden zu bringen. Über jene Ansicht kann vielleicht eine Leitfähigkeitsmessung während der Bestrahlung Aufschluß geben, welche ich mir vorbehalte.

Daß die Blaufärbung durch Strahlung zustande kommt, wenn auch nicht durch Radiumstrahlung, scheint jetzt wahrscheinlicher; man hat ja schon früher an Kaliumstrahlung gedacht.

Über die Kaliumstrahlung existiert bereits eine nicht unbeträchtliche Literatur, welche zeigt, daß eine solche stattfindet. Nach E. Henriot und G. Vavon[2] wären diese Strahlen mit β-Strahlen ident; da nun andrerseits Kathodenstrahlen den β-Strahlen sehr nahe stehen, so könnte die Wirkung der Kaliumstrahlen denen der Kathodenstrahlen gleichkommen, wobei aber in diesem Falle nicht vergessen werden darf, daß ja die verschiedenen Kathodenstrahlen auch verschiedene Wirkung haben je nach ihrer Härte.

Die Kaliumstrahlen als Ursache der Blaufärbung haben daher große Wahrscheinlichkeit, doch wäre noch zu untersuchen, ob das geologische Auftreten der Kalisalze damit stimmt.

Sylvin.

Nach E. Goldstein wird Chlorkalium, geglüht, durch Kathodenstrahlen violett, aber diese Nachfarbe ist eine ober-

---

[1] L. c., p. 129.

[2] C. R., *149*, 30 (1909).

flächliche. Natürlicher Sylvin von Staßfurt wurde nach meinen früheren Versuchen durch Kathodenstrahlen schwach bläulich.

Bei Wiederholung dieses Versuches wurde im starken Vakuum Sylvin violett (21^b der Radde'schen Farbenskala); die Färbung ist nur oberflächlich.

Mit Radium hatte ich zum Teil keine Veränderung erhalten bei Sylvin von Staßfurt, dagegen war solcher von Kałusz heliotrop geworden.

Korund.

Bezüglich der Radiumbestrahlung wissen wir, daß Saphir sich gelb färbt. Meyère[1] hat gefunden, daß auch Röntgenstrahlen ihn ähnlich färben, worüber auch besonders A. Bordas[2] Versuche angestellt hat.

Ferner fand ich, daß durch Radiumbestrahlung veränderter Saphir wieder blau wird, wenn man ihn dem Bogenlichte aussetzt. Mit Kathodenstrahlen habe ich früher beobachtet, daß weißer Saphir gelbgrau wird.[3]

Bei den neuerdings durchgeführten Versuchen habe ich konstatiert, daß blauer Saphir blaugrünlich mit gelben Flecken wurde.

Dagegen zeigte ein dunkler Saphir von der Iserwiese, der auch mit Radium sich anders verhält und dunkler wird, auch bei der Behandlung mit Kathodenstrahlen ein dunkleres Blau.

Das Verhalten ist also ein analoges bei Bestrahlung mit Radiumstrahlen und mit Kathodenstrahlen.

Das Phosphoreszenzlicht ist bei weißem Saphir rotviolett, bei hellerem blauen Saphir bläulich bis grünlichblau, bei dunklem Saphir ist es sehr schwach und seine Farbe ist dunkelblau.

Ein künstlicher Saphir, nach dem neuesten Verfahren von Verneuil in Paris synthetisch dargestellt, der nach Untersuchungen von R. Brauns und auch von v. Löhr im Gegensatze zu den früheren synthetischen Saphiren krystallisiert und nicht glasig ist und dessen Färbemittel aus Eisen- und

---

[1] C. R., *150* (1910).

[2] C. R., *145*, 710; *146*, 21 (1907).

[3] L. c., 37.

Titandioxyd bestehen soll, wurde mit Kathodenstrahlen behandelt; er hatte eine hellblaue Farbe, welche nach der Bestrahlung unverändert blieb.

Das Phosphoreszenzlicht war im schwächeren Vakuum blaßblau und ziemlich stark; im starken Vakuum war die Farbe mehr blauviolett.

Hyazinth und Zirkon.

Geglühte Hyazinthe werden bekanntlich viel heller, fast farblos und bekommen bei Bestrahlung mit Radium ihre frühere charakteristische Farbe wieder. Es zeigte sich nun, daß der Effekt bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen ein ganz ähnlicher war, so daß es also wahrscheinlich ist, daß es die β-Strahlen des Radiums sind, welche die erstgenannte Verfärbung hervorbringen.

Durch Glühen ganz hell gewordene Hyazinthe wurden nach zweistündiger Bestrahlung zinnoberfarben, beziehungsweise orange (3^m und 4^e).

Das Phosphoreszenzlicht ist bei schwachem Vakuum bläulichweiß, bei starkem mehr blau bei wenig starker Lumineszenz.

Weißer Zirkon. Bei farblosem Zirkon vom Fundorte Pfitsch habe ich durch Bestrahlung mit $^1/_2$ *g* Radiumchlorid eine hellbräunliche Färbung erzielt,[1] während R. Brauns mit 1 *mg* keine Farbenveränderung erhalten konnte.

Kathodenstrahlen bringen diese Färbung, die, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, mit Radiumstrahlen nur schwer sich einstellt, viel rascher zustande. Bereits nach zirka $1^1/_2$ Stunden war weißer Zirkon braun geworden, er hatte aber nicht die Hyazinthfarbe, sondern mehr jene angenommen, wie sie die braunen Zirkone aus Zirkonsyeniten zeigen.

Das Phosphoreszenzlicht des weißen Zirkons ist bei schwachem Vakuum mehr bläulich, bei starkem Vakuum ist es ziemlich intensiv und mehr grünlichblau.

Rubin.

Rubin vom Ural zeigte tiefdunkelrotes Phosphoreszenzlicht, welches im starken Vakuum etwas mehr dunkelrotgelb

[1] C. Doelter und H. Sirk, Sitzungsber. der Wiener Akad., *119* (1910).

wird. Kunstrubin ist im Phosphoreszenzlicht mehr gelblichrot, im starken Vakuum wird er mehr gelb. Ähnlich verhielt sich auch ein Rubin von Ceylon. Eine dauernde Farbenveränderung trat nicht ein.

Beide werden bei Erhitzung im Sauerstoffstrom braun und im Wasserstoffstrom bei 500° grau, nehmen aber beim Erkalten ihre frühere Farbe an.

Topas.

Brasilianischer Topas war bei einem früheren Versuch fast gar nicht verändert worden, während bei der jetzigen Disposition eine merkliche, wenn auch nicht bedeutende Änderung in dem Sinne erfolgte, daß er intensiver gelb wurde.

Röntgenstrahlen wie Radiumstrahlen wirken sehr energisch. Die beobachtete Phosphoreszenz mit Kathodenstrahlen war schwach gelblichrot.

Kunzit ($LiAlSi_2O_6$).

Das merkwürdige Verhalten des Kunzits sowohl bezüglich seiner Färbung durch Radiumstrahlen als auch, was seine Phosphoreszenz anbelangt, ist bekannt.

Mit Röntgenstrahlen trat keine merkliche Verfärbung ein. Mit Kathodenstrahlen wurde ein schön blaßrosa gefärbter Stein nach $1^1/_2$ Stunden oliv gefärbt (nach der Radde'schen Farbenskala 37^q graugrün). Das Phosphoreszenzlicht ist nicht rot wie bei Radiumbestrahlung, sondern orange bei geringem, gelb bei starkem Vakuum. Die Verfärbung mit Radium dürfte vorwiegend durch β-Strahlen entstanden sein.

Ich bestrahlte unveränderten natürlichen Kunzit mit Bogenlicht (mit Kohlen von Reiniger, Gebbert und Schall) und konstatierte keine Veränderung. Dagegen wird durch Radiumbestrahlung verändertem Kunzit wieder seine ursprüngliche Farbe im Bogenlichte zurückgegeben.

Dem Lichte einer Quecksilberlampe von Heraeus ausgesetzt, wird natürlicher unbestrahlter Kunzit ganz entfärbt, nachdem er durch das Stadium der Gelbfärbung gegangen, verhält sich also in anderer Art als bei Bestrahlung mit Bogenlicht.

Die Veränderungen beim Erhitzen habe ich früher geschildert.[1] Durch ultraviolette Strahlen entfärbter Kunzit wird durch Kathodenstrahlen ebenfalls oliv.

Baryt.

Baryt wird mit Radium bläulich, ebenso Cölestin, wenn er früher farblos war. Durch das Licht der Quecksilberlampe wird blauer Baryt oder Cölestin nur wenig blässer.

Beim Erhitzen natürlicher, unbestrahlter Baryte verschwindet die blaue Farbe.

Die Temperatur, bei welcher Cölestin vom Herrengrund farblos im Sauerstoffstrom wurde, ist 210°, für einen bläulichen Baryt von Przibram, 230°.

Die Färbungen der Mineralien.

Die diluten Färbungen der Mineralien dürften in vielen Fällen durch Radiumstrahlen oder ähnliche Strahlungen erzeugt sein; hierbei kommen die durch isomorph beigemengte Färbemittel gefärbten nicht in Betracht. Als Verfärber, welche die Strahlen liefern, kommen außer den eigentlichen radioaktiven Mineralien, die Uran oder Thorium in wägbaren Mengen enthalten, die aber bekanntlich nicht sehr häufig und auch wenig verbreitet sind, auch solche Mineralien in Betracht, welche äußerst schwach radioaktiv sind. Das sind solche, die in Pulverform im Elektroskop kaum eine Einwirkung geben oder wenigstens nur eine minimale.

Deutlich wird bei diesen die Radioaktivität erst, wenn man nach der Strutt'schen Methode die Mineralien löst und die Emanation in ein Luftvolumen austreibt, um dann die Leitfähigkeit dieser zu messen. Da werden dann manche Mineralien als radioaktiv erkannt, so die verschiedenen Zirkone (von denen nur der grüne stärkere Radioaktivität zeigt, abgesehen von einigen unreinen, stark radioaktiven), der Rutil, Titaneisen, Perowskit und viele andere, deren Radioaktivität sonst nicht erkennbar ist.

---

[1] Das Radium etc., p. 23.

Aber auch die meisten Gesteine hat Strutt als radioaktive, wenn auch nur sehr schwache, nachgewiesen.

Manche Mineralien werden durch mikroskopische Einschlüsse radioaktiver Stoffe, dann auch durch Einschlüsse von radioaktiven Gasen und Flüssigkeiten selbst radioaktiv; es sind also solche, welche erborgte Aktivität zeigen. Wahrscheinlich gehören die meisten der letzterwähnten Mineralien auch zu ihnen.

Bezüglich der Radioaktivität muß man also unterscheiden diejenigen Mineralien, die wirklich durch ihre Bestandteile radioaktiv sind, das sind die uran-, radium- und thoriumhaltigen, ferner die pseudoradioaktiven, die durch Einschlüsse oder Verunreinigungen radioaktiv sind.

Andere können vielleicht durch Quellen radioaktiv werden, wie Baryt, Cölestin, falls sie nicht von Anfang an minimalste Mengen eines isomorphen Radiumsalzes enthalten haben, was nicht konstatierbar ist.

Manche Mineralien färben sich von selbst, indem sie winzigste Mengen von Uran oder Radium, wahrscheinlich in Form von Einschlüssen, enthalten, abgesehen, daß auch kleinste Mengen von Thorium ihnen chemisch beigemengt sein könnten.

Die schwach radioaktiven Mineralien werden also auf die benachbarten einwirken können und Verfärbungen hervorbringen, außerdem wirken radioaktive Quellen, Gase etc. auf ihre Umgebung. Den größten Anteil an der Verfärbung dürften aber die Einschlüsse der Mineralien haben, und zwar von solchen radioaktiven Mineralien, deren Radioaktivität eine äußerst geringe ist, wie die früher erwähnten; solche Mineralien färben sich selbst, während andere durch ihre Umgebung gefärbt werden.

Unter den Mineralien, für welche eine Färbung durch radioaktive Stoffe wahrscheinlich ist, möchte ich nennen die Korundvarietäten, insbesondere die verschiedenen Saphire, Flußspat, Steinsalz, Baryt, Cölestin, Apatit, Calcit, die Quarzvarietäten, Zirkon, Spodumen, Kunzit, Topas, Rutil, zum Teil Boracit, nur zum kleinen Teil Diamant.

Ein Teil der Mineralien, zu welchen ich die Korunde, Quarzvarietäten, Calcit, Hauyn, Topas rechnen möchte, wird durch schwach radioaktive Begleitmineralien gefärbt, wahrscheinlich

durch Zirkon, Titanmineralien, seltener durch thorium- und uranhaltige Mineralien.

Wie verhält es sich jedoch mit jenen Mineralien, welche mit Radium eine entgegengesetzte Färbung geben als ihre natürliche Farbe? Dies ist beispielsweise bei Saphir der Fall, der ja durch Radium gelb wird, oder bei bläulichem Topas, der ebenfalls gelb wird; hier kann man also sagen, daß Radiumstrahlen wohl nicht gewirkt haben. Dagegen wissen wir, daß ultraviolette Strahlen, also auch Sonnenlicht, die gelb gewordenen Saphire wieder blau färben. Wenn sich auch daraus schließen ließe, daß gelbe Saphire durch langes Verweilen (natürlich handelt es sich hier um Hunderttausende von Jahren) an der Oberfläche blau werden, so kann man doch kaum annehmen, daß dies die alleinige Ursache der blauen Färbung sein kann.

Erwägt man aber, wie kompliziert namentlich die kolloiden Färbungen sind und daß hier die verschiedensten Farben eintreten können bei Veränderung der Teilchengröße und ihrer Abstände, daß ferner die Farben wechseln können bei positiv und negativ geladenen Kolloiden,[1] so wird man vielleicht auch die verschiedene Färbung solchen Verhältnissen zuschreiben.

Dann ist auch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß auch andere Strahlen als die uns bekannten Röntgen-, Kathoden-, Radiumstrahlen in der Natur vorhanden sein können. So wissen wir, daß z. B. nicht nur Radium und Thorium Strahlen aussenden, sondern daß auch Kalium Strahlen erzeugt, welche vielleicht die Färbung des Steinsalzes hervorbringen.

Es ist aber auch noch die Möglichkeit weiterer Strahlungen als die von Kalium emittierten vorhanden und sogar wahrscheinlich; man kann daher nicht nur die bisher bekannten Radiumstrahlen allein als die Ursachen der Färbungen heranziehen.

Dagegen werden wir mit weniger Sicherheit dort eine Färbung durch Strahlen zu erwarten haben, wo verschiedene Oxyde eines Metalles als Färbemittel dienen; denn Oxydationen wie auch Reduktionen können auch auf andere Weise zustande

---

[1] A. Schmauss, Physik. Z., *6* (1905).

kommen, wenn auch der Weg durch die Strahlung nicht ausgeschlossen ist. Hier ist aber eine andere und größere Wahrscheinlichkeit vorhanden in der Aufnahme von Bestandteilen aus der Mutterlauge.

Als Färbemittel sind in vielen Fällen die aus dem Muttergestein stammenden Bestandteile in Betracht zu ziehen, die in Gestalt fester Lösungen vorkommen; wie aus einer gefärbten Lösung sich farbige Krystalle bilden können (vgl. darüber die Versuche P. Gaubert's[1]), so wird dies auch bei den natürlichen Krystallen, ob sie nun aus wässerigen Lösungen oder aus Schmelzen entstanden sind, der Fall sein. Ich verstehe unter fester Lösung sowohl solche mit isomorphen Bestandteilen als auch jene mit nicht isomorphen Beimengungen.

Nur müssen wir bei diesen beide Färbungen unterscheiden als isomorphe feste Lösungen und solche, bei welchen eine nicht isomorphe Beimengung vorhanden ist; diese halte ich nicht für mechanische (oder, wie auch oft gesagt wird, grobe Konglomerate), sondern für physikalische Gemenge, welche hierin meiner Ansicht nach mit streng isomorphen Gemengen in eine Gruppe gehören, der wohl auch die anomalen Mischkrystalle anzureihen wären. Indessen ist diese schwierige Frage noch zu wenig eingehend studiert, um darüber ein definitives Urteil zu fällen, wie auch die Ansichten darüber ja sehr verschieden sind.[2]

Es tritt nun die Frage auf, wie die durch Radium- oder Kathodenstrahlen entstehenden Färbungen zu erklären sind. Wichtig ist dabei, daß farblose Mineralien wie auch Gläser Farben annehmen; man kann hier weniger Oxydationen oder Reduktionen annehmen, sondern vielmehr Elektrolyse oder Ionisierung. Es ist also jedenfalls ein Farbstoff, welcher mit der chemischen Zusammensetzung des sich färbenden Minerals im Zusammenhang steht; es läßt sich aber nicht entscheiden, ob der Farbstoff aus der Verbindung, welche das Mineral zusammensetzt, selbst entsteht oder etwa durch eine minimale Beimengung. So können Gläser und von Mineralien z. B. der

---

[1] Bull. soc. min., *23* (1900).

[2] Vgl. A. Johnsen, N. J. f. Min. etc., 1903[II], *93*.

Quarz kleine Beimengungen enthalten; bei Quarz ist durch E. Warburg Natriumsilikat nachgewiesen.

Von den durch Radium ausgesandten Strahlen sind es wohl nur die β- und γ-Strahlen,[1] welche bei der Färbung in Betracht kommen, da die Durchdringung der α-Strahlen ja eine minimale ist; diese können aber oberflächlich wirken. In manchen Fällen scheinen eher die β-Strahlen, in anderen mehr die γ-Strahlen gewirkt zu haben. α-Strahlen können nur eine Oberflächenerscheinung erzeugen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß man aus diesen Färbungen der Mineralien auch Schlüsse auf ihr relatives Alter ziehen könnte, denn je intensiver die Färbung ist, desto länger muß die Einwirkung gedauert haben, vorausgesetzt, daß dieselben Mengen radioaktiver Substanz einwirkten. Dazu sind aber zuerst exakte Versuche nötig, um den Zusammenhang zwischen Intensität der Färbung und der Zeitdauer der Bestrahlung ausfindig zu machen.

Wenn wir auch über die Natur der Färbemittel bis jetzt noch nicht ganz im klaren sind, so sind wir doch der Lösung der einschlägigen Fragen insofern einigermaßen näher gerückt, als wir viele frühere Hypothesen eliminieren können, so die durch Kohlenwasserstoffe oder seltene Erden oder überhaupt durch dem betreffenden Mineral ganz fremde Bestandteile. Die Färbemittel sind im Mineral selbst oder in seiner Mutterlauge zu suchen; viele entstehen durch Bestrahlung, welche Ionisation verursacht, während andere in Form fester Lösungen Eisen, Chrom, Mangan usw. aus der Mutterlauge aufnahmen.

Als Beispiele für letztere kommen in Betracht: Turmalin, Smaragd, zum Teil Diamant, zum größten Teil Rubin.

Wir haben daher ursprünglich gefärbte (1 und 2) und nachträglich gefärbte (3).

[1] C. Doelter und H. Sirk, Sitzungsberichte der Wiener Akad., *119* (1910).

Man wird daher die Mineralfärbungen unterscheiden in

1. idiochromatische;

2. durch Aufnahme von Bestandteilen in fester Lösung gefärbte;

3. durch Radium- und andere Strahlen gefärbte, ursprünglich farblose.

Bei der Ausführung der Versuche unterstützten mich die Herren Privatdozent Dr. Haschek, Dr. Leitmeier und Dr. Sirk, welchen ich hier meinen Dank abstatte. Endlich bin ich dem Vorstande des II. physikalischen Institutes Hofrat F. Exner für die Erlaubnis, die Apparate des Institutes zu benutzen, zu Dank verpflichtet.
